

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GALLIUM NITRIDE BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

Patent Number: JP7007182
Publication date: 1995-01-10
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 01
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP7007182
Application Number: JP19930146383 19930617
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification:
Equivalents: JP2918139B2

Abstract

PURPOSE: To enhance the luminance and the emission output of a light emitting element by interposing an n-type layer doped with n-type dopant and p-type dopant, as an emission layer, between an n-type layer and a p-type layer.

CONSTITUTION: After growth of a buffer layer 2 and an n-type GaN layer 3 on a sapphire substrate 1, an n-type Ga_{1-X}Al_XN ($0 \leq X < 1$, X

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開 号

特開平7-7182

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

C 7376-4M

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-146383

(22) 出願日 平成5年(1993)6月17日

(71) 出願人 000228057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 向井 孝志

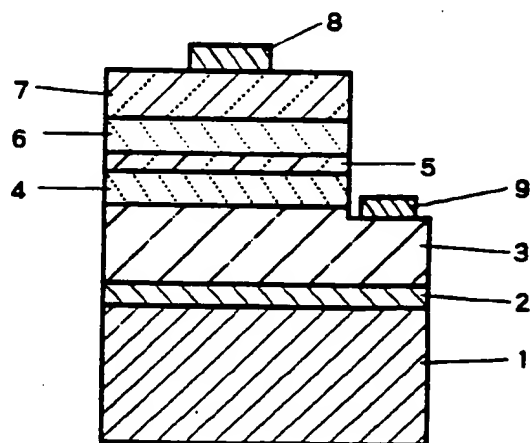
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用いて発光素子の輝度、および発光出力を向上させる。

【構成】 n型Ga_{1-y}Al_yN (0<y<1) 層とp型Ga_{1-z}Al_zN (0<z<1) 層との間に、n型ドーパントとp型ドーパントとがドーブされたn型Ga_{1-x}Al_xN (0≤x<1, x<y, x<z) 層を発光層5として具備するダブルヘテロ構造の発光素子。



R009771

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型Ga_{1-x}Al_xN (0<Y<1) 層とp型Ga_{1-x}Al_xN (0<Z<1) 層との間に、n型ドーパントとp型ドーパントとがドーピングされたn型Ga_{1-x}Al_xN (0≤X<1, X<Y, X<Z) 層を発光層として具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記n型Ga_{1-x}Al_xN層の電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記p型Ga_{1-x}Al_xNの上に、さらにコンタクト層としてp型Ga_{1-x}Al_xN層が積層されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 前記p型Ga_{1-x}Al_xNおよび/または前記p型Ga_{1-x}Al_xN層は400℃以上でアニーリングされて抵抗率 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に調整されていることを特徴とする請求項1または請求項3に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項5】 前記n型Ga_{1-x}Al_xN層はn型Ga_{1-x}Al_xN層の上に積層されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に係り、特にp-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN、GaAlN、InGa_{1-x}N、InAlGa_{1-x}N等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95 eV～6 eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーピングした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】 MIS構造の発光素子として、例えば特開平4-10665号公報、特開平4-10666号公報、特開平4-10667号公報において、n型GaAlN層の上に、SiおよびZnをドーピングしたi型のGaAlN層を積層して、そのi型層を発光層とする技術が開示されている。これらの技術によると、Znに対するSiのドーピング割合を変化させることで、発光色を青色、白色、赤色と変化させることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記技術のように、p型ドーパントであるZnをドーピングし、さ

2

らにn型ドーパントであるSiをドーピングして高抵抗なi型GaAlN層を発光層とするMIS構造の発光素子は輝度、発光出力共に低く、発光素子として実用化するには未だ不十分であった。

【0005】 従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用いて発光素子の輝度、および発光出力を向上させることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 我々は、GaAlNを従来のように高抵抗なi型の発光層とせず、低抵抗なn型とし、新たにこのn型GaAlN層を発光層としたp-n接合ダブルヘテロ構造の発光素子を実現することにより上記課題を解決するに至った。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子はn型Ga_{1-x}Al_xN (0<Y<1) 層とp型Ga_{1-x}Al_xN (0<Z<1) 層との間に、n型ドーパントとp型ドーパントとがドーピングされたn型Ga_{1-x}Al_xN (0≤X<1, X<Y, X<Z) 層を発光層として具備することを特徴とする。

【0007】 本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、クラッド層であるn型Ga_{1-x}Al_xN層（以下、nクラッド層という。）とは、GaAlNに例えばSi、Ge、Se、Te等のn型ドーパントをドーピングしてn型特性を示すように成長させた層をいう。また、GaAlNの場合ノンドープでもn型になる性質がある。

【0008】 さらに、前記nクラッド層はn型Ga_{1-x}Al_xN層の上に積層されていることがさらに好ましい。なぜなら、結晶性に優れた発光層を具備する発光素子ほど発光強度、発光効率に優れており、結晶性に優れた発光層を得るためには、結晶性に優れたnクラッド層の上に発光層を積層する必要があるからである。我々の実験によると、窒化ガリウム系化合物半導体は三元混晶、四元混晶となるに従い、その結晶性が悪くなる傾向にある。従って、結晶性に優れた三元混晶、または四元混晶のnクラッド層を得るためには、そのnクラッド層をn型Ga_{1-x}Al_xN層の上に積層することにより、最も結晶性に優れたnクラッド層を得ることができる。

【0009】 また、同じくクラッド層であるp型Ga_{1-x}Al_xN層（以下、pクラッド層という。）とは、GaAlNにZn、Mg、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドーピングして、p型特性を示すように成長した層をいう。さらに、p型ドーパントをドーピングして成長したGaAlN層を、我々が先に出願した特開平3-357046号に開示するように、400℃以上でアニーリング処理を行うことにより、抵抗率 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のp型が実現でき、さらに好ましい。

【0010】 さらにまた、nクラッド層とpクラッド層のAl混晶比、即ちY値およびZ値はX値よりも大きくする必要がある。それらの値をX値よりも大きくするこ

3

とにより、好ましいダブルヘテロ構造として発光出力を向上させることができる。

【0011】一方、発光層であるn型Ga_{1-x}Al_xN層（以下、n発光層という）中の電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ の範囲に調整することが好ましい。電子キャリア濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ より少ないか、または $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ よりも多いと、実用的に十分な発光出力が得られない傾向にある。また、電子キャリア濃度と抵抗率は反比例し、その濃度がおよそ $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以下であると、n発光層は高抵抗なi型となる傾向にあり、電子キャリア濃度測定不能となる。電子キャリア濃度は、n発光層にドーピングするn型ドーパントとp型ドーパントのドーピング量を適宜調整するか、あるいは成長条件を適宜調整することにより調整することができる。n発光層の電子キャリア濃度の効果については後に詳しく述べる。また、n型ドーパントをp型ドーパントよりも多くドーピングすることによりn発光層を好ましくn型とすることができる。なお、この発光層にドーピングするn型ドーパント、p型ドーパントの種類も上記したドーパントと同じであることはいうまでもない。

【0012】また、pクラッド層の上にコンタクト層としてp型Ga_{1-x}Al_xN層（以下、pコンタクト層という。）を形成することにより、正電極とpコンタクト層とのオーミック接触が得られやすくなり、発光素子に係る順方向電圧を下げ、発光効率を向上させることができる。なぜなら、我々の実験によるとGa_{1-x}Al_xN層よりもAlを含むGa_{1-x}Al_xN層の方が電極とオーミックコンタクトが得られやすい傾向にあるため、Ga_{1-x}Al_xN層をpクラッド層の上に積層することにより、電極とのオーミック性がよくなる。このp型Ga_{1-x}Al_xN層のp型ドーパントも上記p型ドーパントと変わるものではなく、さらにpクラッド層と同様に、p型ドーパントをドーピングして成長したGa_{1-x}Al_xN層を400℃以上でアニーリング処理を行うことにより、抵抗率 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のp型が実現でき、さらに好ましい。

【0013】

【作用】図1に、基板上に、n型Ga_{1-x}Al_xN層と、nクラッド層としてSiドーピングn型Ga_{0.99}Al_{0.01}N層と、n発光層としてZn、Siドーピングn型Ga_{0.99}Al_{0.01}N層と、pクラッド層としてMgドーピングp型Ga_{0.99}Al_{0.01}N層と、pコンタクト層としてMgドーピングp型Ga_{1-x}Al_xN層とを順に積層したp-n接合のダブルヘテロ構造の発光素子を作製し、その発光素子を発光させた場合に、前記n型Ga_{0.99}Al_{0.01}N層の電子キャリア濃度と、その発光素子の相対発光出力との関係を示す。

【0014】この図に示すように、p型ドーパントとn型ドーパントをドーピングしたn発光層を具備するダブルヘテロ構造窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の場合、n発光層の電子キャリア濃度により発光素子の発光出力

4

が変化する。発光出力はn発光層の電子キャリア濃度が $10^{16}/\text{cm}^3$ 付近より急激に増加し、およそ $1 \times 10^{18} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 付近で最大となり、それを超えると再び急激に減少する傾向にある。現在実用化されているn型Ga_{1-x}Al_xNとi型Ga_{1-x}Al_xNよりなるMIS構造の発光素子の発光出力は、本発明の発光素子の最大値の発光出力のおおよそ1/100以下でしかなく、また実用範囲を考慮した結果、電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ の範囲が好ましい。また、この図はZn、SiドーピングGa_{0.99}Al_{0.01}Nについて示したものであるが、他のp型ドーパント、n型ドーパントを同時にドーピングしたn型Ga_{0.99}Al_{0.01}N発光層についても同様の相対発光出力が得られた。さらに、Alの混晶比を大きくしたGa_{1-x}Al_xNについても、発光波長が短くなるだけで相対発光出力に関しては同様の結果が得られた。このように、本発明の発光素子において、n発光層の電子キャリア濃度の変化により、発光出力が変化するのとは以下の理由であると推察される。

【0015】Ga_{1-x}Al_xNはノンドーピング（無添加）で成長すると、窒素空孔ができることによりn型を示すことは知られている。このノンドーピングn型Ga_{1-x}Al_xNの残留電子キャリア濃度は、成長条件によりおよそ $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ぐらいの値を示す。さらに、このn型Ga_{1-x}Al_xN層に発光中心となるp型ドーパント（図1の場合はZn）をドーピングすることにより、n型Ga_{1-x}Al_xN層中の電子キャリア濃度が減少する。このため、p型ドーパントを電子キャリア濃度が極端に減少するようにドーピングすると、n型Ga_{1-x}Al_xNは高抵抗なi型になってしまう。この電子キャリア濃度を調整することにより発光出力が変化するのとは、p型ドーパントであるZnの発光中心がドナー不純物とベアを作って発光するD-Aベア発光の可能性を示唆しているが、詳細なメカニズムはよくわからない。重要なことは、ある程度の電子キャリアを作るドナー不純物（例えばn型ドーパント、ノンドーピングGa_{1-x}Al_xN）と、アクセプター不純物であるp型ドーパントとが両方存在するn型Ga_{1-x}Al_xNでは、ダブルヘテロ構造の発光素子において、発光中心の強度が明らかに増大するということである。

【0016】

【実施例】図2は本発明の一実施例の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の構造を示す断面図であり、以下この図に基づき、本発明の発光素子を有機金属気相成長法により製造する方法を述べる。

【0017】【実施例1】サファイア基板1を反応容器内に設置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGa_{1-x}Al_xNパッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

5

【0018】バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーブしたn型GaN層3を4μm成長させる。

【0019】n型GaN層3成長後、原料ガスとしてTMGとTMA（トリメチルアルミニウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、nクラッド層4としてSiドーブGa0.8Al0.2N層を0.15μm成長させる。

【0020】nクラッド層4成長後、TMAガスの流量を絞り、ドーパントガスとしてシランガス、およびDEZ（シエチルジシラン）を用い、n発光層5としてSi、ZnドーブGa0.99Al0.01N層を500オングストローム成長させる。なお、このn発光層5層の電子キャリア濃度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であった。

【0021】次に、ドーパントガスを止め、原料ガスとしてTMGと、TMAと、アンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、pクラッド層6として、Mgをドーブしたp型Ga0.8Al0.2N層を0.2μm成長させる。

【0022】さらにpクラッド層6成長後、TMAガスを止め、pコンタクト層7として、Mgをドーブしたp型GaN層を0.5μm成長させる。

【0023】成長後、ウエハーを反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のpコンタクト層7と、pクラッド層6とをさらに低抵抗化し、それぞれ抵抗率 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以下にする。

【0024】以上のようにして得られたウエハーのpコンタクト層7、pクラッド層6、n発光層5、およびnクラッド層4の一部をエッチングにより取り除き、n型GaN層3を露出させ、pコンタクト層7と、n型GaN層3とにそれぞれオーミック電極8、9を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて400μW、順方向電圧5V、発光波長490nmであった。

【0025】【実施例2】実施例1のn発光層5であるn型Ga0.99Al0.01N層を成長する際、SiおよびZnのドーブ量を調整して、電子キャリア濃度を $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とする他は、実施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力40μW、順方向電圧、発光波長とも実施例1と同一であった。

【0026】【実施例3】実施例1のn発光層5であるn型Ga0.99Al0.01N層を成長する際、SiおよびZnのドーブ量を調整して、電子キャリア濃度を $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ とする他は、実施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力40

6

μW、順方向電圧、発光波長とも実施例1と同一であった。

【0027】【実施例4】実施例1のn発光層5であるn型Ga0.99Al0.01N層を成長する際、SiおよびZnのドーブ量を調整して、電子キャリア濃度を $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とする他は、実施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力10μW、順方向電圧、発光波長とも実施例1と同一であった。

10 【0028】【実施例5】実施例1のn発光層5であるn型Ga0.99Al0.01N層を成長する際、SiおよびZnのドーブ量を調整して、電子キャリア濃度を $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ とする他は、実施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力10μW、順方向電圧、発光波長とも実施例1と同一であった。

【0029】【実施例6】実施例1のn型GaN層3を成長させず、GaNバッファ層2の上に直接nクラッド層4を成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードとしたところ、20mAにおいて発光出力100μW、順方向電圧、発光波長とも実施例1と同一であった。なお、電極9はnクラッド層4に形成したことはない。

【0030】【実施例7】実施例1のpコンタクト層7を成長させず、pクラッド層6の上に電極8を形成する他は実施例1と同様にして発光ダイオードとしたところ、20mAにおいて発光出力400μW、発光波長490nmであったが、順方向電圧が10Vであった。

【0031】【実施例8】実施例1において、n型発光層5のp型ドーパントとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）ガス、n型ドーパントとしてゲルマンガスを用い、電子キャリア濃度 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のMg、GeドーブGa0.99Al0.01N層を成長させる他は同様にして発光ダイオードとしたところ、発光出力400μW、順方向電圧5V、発光波長480nmであった。

【0032】【比較例1】実施例1のn型GaN層3の上に、Znドーブi型GaN層を成長させる。i型GaN層成長後、i型GaN層の一部をエッチングし、n型GaN層を露出させ、n型GaN層とi型GaN層とに電極を設けて、MIS構造の発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて1μW、順方向電圧20V、輝度2mcdしかなかった。

【0033】【比較例2】実施例1のn型GaN層3の上に、Si、Znドーブi型GaN層を成長させる。i型GaN層成長後、比較例1と同様にして電極を設け、MIS構造の発光ダイオードと、発光出力は20mAにおいて1μW、順方向電圧20V、輝度0.1mcdしかなかった。

【0034】

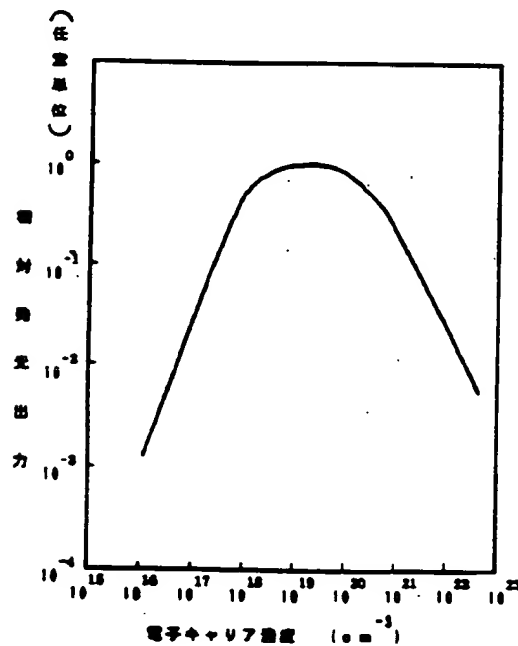
7

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p型ドーパントおよびn型ドーパントをドーピングしたn型Ga_{1-x}Al_xN層を発光層とするダブルヘテロ構造としているため、従来のMIS構造の発光素子に比して、格段に発光出力が増大する。また、pコンタクト層をpクラッド層の上に積層することにより発光素子の順方向電圧が下がり、発光効率が向上する。これにより、SiC、MIS構造Ga_{1-x}Al_xNしか利用されていなかった従来の青色発光素子にとってかわり、本発明の発光素子が十分に実用可能となり、平面

ディスプレイ、フルカラー発光ダイオード等が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



8

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子のn型GaAlN層の電子キャリア濃度と、相対発光出力との関係を示す図。

【図2】 本発明の一実施例に係る発光素子構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1・・・サファイア基板
- 2・・・Ga_{1-x}Al_xNバッファ層
- 3・・・n型Ga_{1-x}Al_xN層
- 4・・・nクラッド層
- 5・・・n発光層
- 6・・・pクラッド層
- 7・・・pコンタクト層

【図2】

